

Construction of macrocyclic compounds for modulation of the structures and functions by utilizing the chemical properties of sulfur atom

著者	Nishida Daisuke
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 3121, 2003.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/2241/5517

氏 名 (本 籍)	にし だ だい すけ 西 田 大 輔 (茨 城 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 3121 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Construction of Macrocyclic Compounds for Modulation of the Structures and Functions by Utilizing the Chemical Properties of Sulfur Atom (硫黄原子の化学的性質を利用した構造・機能変換のための大環状化合物の構築)
主 査	筑波大学教授 工学博士 鍋 島 達 弥
副 査	筑波大学教授 工学博士 細 見 彰
副 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 章
副 査	筑波大学教授 理学博士 木 越 英 夫

論 文 の 内 容 の 要 旨

ヘテロ原子を有する大環状化合物は、その空孔に適当な分子やイオンなどをゲストとして取り込むことができるのでホスト分子として広く用いられている。最近、単にゲストを取り込むだけでなく、その取り込み能を外部因子によってコントロールする高度な分子認識システムが注目を浴びており活発に研究されるようになった。その理由は、これが分子機能や知的分子につながる研究となり、さらにはこれを基盤としてナノサイエンスへと展開できることが期待されるからである。ホスト分子にこのようなより高度な機能を賦与するには、ヘテロ原子の特性を利用するのが最も効果的な方法の一つであると考えられる。そこで本論文では、安定で多様な酸化数をとることができる、さらに軟らかい原子として重金属イオンとの親和力が強い硫黄原子の特性に着目し、これを利用した構造変換と機能変換が可能な大環状化合物を構築することを目的とした。

はじめに設計した大環状分子は、その環の内部に二つのチオール基をもつ大環状ポリエーテルと、これに対応する分子内酸化生成物であるジスルフィド体である。チオール体と比べて酸化体はその空孔が約半分の大きさに分割されるので、各種のゲストに対する認識力が劇的に変化すると予想される。

まずこれらを合成して酸化還元反応による相互変換を検討したところ、高収率で行えることがわかった。特に酸化において分子間反応が全く進行しないことがこの系のすぐれた点である。次に液膜間輸送実験によってこれらのホストの重金属イオン認識能を調べたところ、ジチオール体で極めて高い銀イオン選択性を有することがわかった。一方、ジスルフィド体は全く輸送能を示さず、構造変換に伴う機能変換に成功した。この原因はポリエーテル鎖とジオチールとの協同的な配位が銀イオンへの高い認識能に重要であることを示している。次にアンモニウム型のゲストに対する認識力を核磁気共鳴法を用いて調べた。最近ナノスケールの分子システムの構成要素としてよく用いられているパラコートゲストに用いて調べたところ、ジチオール体ではゲストの有効な取り込みが起こるが、ジスルフィド体ではこれが低下することがわかった。この認識にはホスト・ゲスト間の電荷移動相互作用が重要な働きをしていることが特に吸収スペクトルによる検討から明らかになった。このように剛直な平面構造をもつイオン性有機分子に対してもすぐれた認識のコントロールができるシステムであることがわかった。つづいて、嵩高い置換基をもつ第二級アンモニウム塩をゲストとする認識現象について調べた。この場合、ホストの環をゲスト分子が突き抜けて捕捉されるような認識様式、すなわちロタキサンとなることが期待される。ロ

タキサンはその特異な分子トポロジーの観点から特に最近研究が非常に盛んである。核磁気共鳴法を中心とした各種の分光学的検討から、適当な環サイズを選べばジスルフィド体がこのゲストをロタキサン型で認識することがわかった。一方、非常に柔軟な構造をもつジオチール体では大環状効果の減少に起因する捕捉力の大きな低下が見られた。さらに興味深いことに酸化体ではその二つの空孔のそれぞれにゲストが捕捉されるモードも可能であることを示す結果が得られ、酸化還元反応を利用した分子機械やナノスケールの分子構築体の合成や構造制御のための非常に有益な知見を得ることができた。

次に設計した分子は、硫黄原子とパラジウムとの親和力を利用したもので、二つの Pincer 配位子をもつ大環状ポリエーテルである。この系において配位子交換を利用すれば、異なる認識場をもつホストへの変換が可能なシステムとなる。予想通り配位子交換反応によって、二座配位子である 4,4'-ビピリジンやピラジンなどをこのホストにより収率で導入することができた。すなわち単環式ホストを二環式ホストに簡便に変換する新しい方法を開発することに成功した。また、同様な交換反応を用いて空孔内にハロゲン化物イオンを簡単に導入することもできた。得られた分子において、そのハロゲン原子は部分的な負電荷を帯びていると考えられる。したがってこの分子の空孔はこれらのハロゲン原子と複数のエーテル酸素によって形成されることになるので、カチオン認識場となることが期待される。この場合も核磁気共鳴法による滴定実験から、ハロゲンの導入によりアルカリ金属イオンに対する親和力が飛躍的に向上することを明らかにした。

以上のように酸化還元に応答して多様なゲストに対する認識力を精密に制御できるすぐれたシステムを構築することに成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は大環状ポリエーテルを構造の基本モチーフとして、硫黄原子を導入することで多彩な応答性の機能分子が構築できることを明らかにしたものである。ヘテロ原子のもつ化学的特性を巧妙に利用することができれば、共通の基本骨格をもちながら認識力や応答性、さらには興味深い分子トポロジーまでをコントロールできることが示されており、超分子化学における分子設計の有用な指針を示すことができた点で非常に意義深い。さらに現在、大変興味をもたれ世界的に活発な研究が行われている分子素子や分子機械および知的分子をはじめとする、次世代の機能性ナノシステムの構築のための貴重な知見となることから本論文の価値は高いと判断できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。